Kyanidové havárie na tocích

Ing. Jaroslav Růžička, Praha

Obecná charakteristika kyanidového znečištění

Hlavním zdrojem jsou odpadní vody z povrchových úprav, kde se kyanidy vyskytují v jednoduché formě (CN^-, HCN), popř. jako komplexy s řadou těžkých kovů s rozdílnou mírou disociace. Nejstabilnější jsou komplexy s Fe a Co. Analyticky rozlišujeme celkové a snadno uvolnitelné kyanidy, jejich koncentrace ve vypouštěných odpadních vodách je dána mírou výnosu lázní do oplachových vod, výrazně vyšší obsahy vznikají při čištění nebo obměně funkčních lázní.

K jejich zneškodnění se používají oxidační postupy (sloučeniny chloru, peroxid vodíku, ozon apod.) za podmínek co nejdůslednější segregace od ostatních odpadních vod.

Případy mimořádného znečištění povrchových vod kyanidy z provozů povrchových vod v průběhu uplynulých desetiletí byly vždy podrobně vyhodnocovány. Jejich příčinami bylo v zásadě buď selhání stavebního zabezpečení provozních či manipulačních ploch nebo selhání zneškodňovacích postupů, zejména při vypouštění odpadních koncentrátů. V druhém případě hrálo vždy roli selhání obsluhy, analytické kontroly apod.

Indikátorem úniků kyanidů do povrchových vod jsou vždy hromadné nebo částečné úhyny ryb dle výše koncentrací. Úhyn nastává v důsledku poruchy jejich nervového systému, poruchou dýchacího ústrojí s následnou delší dobou agonie. Dostanou-li se zasažené ryby do prostředí čisté vody nastává jejich zotavení. Variabilitu toxických účinků, zejména nižších koncentrací kyanidů ovlivňuje i druhová odolnost ryb a zejména další možné doprovodné faktory (hodnota pH, teplota) a zejména deficit kyslíku. Toxicita jednoduchých a volných kyanidů se pohybuje v rozmezí 0,05-1,0 mg/l, pro povrchové vody platí v současnosti limit pro snadno uvolnitelné kyanidy ve výši 0,005 mg/l.

U vlivu kyanidů nelze dále vyloučit souběh účinků dalších toxických látek. Nejběžnější je přítomnost těžkých kovů, z nichž některé (Co, Fe) tvoří s kyanidy stabilní komplexy, které jsou málo toxické. Avšak jejich disociace může být zdrojem sekundárně se projevující toxicity na ryby. Toxicita samotných kovů na ryby je ve srovnání s kyanidy výrazně nižší, to však neplatí, pokud jde o širší spektrum ostatní vodní biomasy.

Neopomenutelná je však přítomnost reziduí použitých oxidačních činidel pro detoxikaci kyanidů. Závažná je zejména přítomnost sloučenin na bázi aktivního chloru, která ve vypouštěném znečištění indikuje absenci dechlorace odpadních vod (koncová operace detoxikace kyanidů). Toxicita chloru na ryby se pohybuje v rozmezí 0,04-0,2 mg/l a jeho souběžný výskyt s kyanidy může výrazně zvýšit především bezprostřední rozsah otravy ryb.

Dále je důležitý mechanismus odbourání kyanidů v toku, který je prioritně závislý na jejich disociaci na HCN (v závislosti na pH). Ta díky své těkavosti podléhá odvětrávání. Souběžně dochází též k biochemické degradaci. Obvyklý průběh otravy ryb v důsledku úniku kyanidů spočívá v přechodu od rozsáhlejšího úhynu k projevům omezenějšího napadení s následnou částečnou regenerací. Ze zkušeností z hodnocení kyanidových havárií vyplývá, že hydraulické podmínky příčné a podélné disperze a projevy toxických účinků na ryby nebývají s ohledem na popsané faktory přímočaré.

Poznatky z kyanidových havárií

Zkušenosti z následků kyanidových havárií byly získávány postupně z jednotlivých případů, které početně kulminovaly v období 1980-1981.

Jako příklad je uveden stručný popis kyanidové havárie na Jizeře (1976):

V Šroubárnách Turnov došlo k úniku asi 3000l alkalicko-kyanidové lázně ze zásobní nádrže. Uniklý koncentrát se dostal kabelovým kanálem do dešťové kanalizace a dále do místní vodoteče. Pracovníci místní MOČRS Svijany zjistili hromadný úhyn ryb na Jizeře a poté bylo zahájeno šetření orgány státní správy na místě havárie. Bylo zjištěno, že k úniku došlo únikem netěsností na spodní části nádrže a bylo vyčísleno, že během poruchy unikalo CN 4,3g/s. Byly dále varováni níže položení odběratelé vody a u významného odběru Pražských vodáren v Káraném byl krátkodobě přerušen odběr vody.

Kvalitativní monitoring na toku zjistil následující koncentrační vývoj v povrchové vody Jizery:

Obsah volných kyanidů bezprostředně ovlivněném úseku se pohyboval v rozmezí desetin mg/l, po jedenácti kilometrech nastal pokles na hodnoty kolem 0,1 mg/l.

V dalších úsecích Jizery v profilech Bakov n. Jizerou – Vinec byly zjišťovány pouze celkové kyanidy v koncentracích 0,2-0,4 mg/l.

Z údajů o počátku úniku a z hodnot laboratorní kontroly bylo odvozeno, že koncentrační vlna kyanidů se pohybovala v rozmezí kolem 0,46 m/s.

Situace se však zkomplikovala tím, že se zpožděním čtyř dnů došlo na Jizeře v úseku Malá Bělá – Josefův Důl k dalšímu úhynu ryb. Výsledky pitvy těchto ryb zjistily příčinu ve společném působení kyanidů a nedostatku kyslíku. Tato anomálie byla vysvětlena tím, že byl způsoben výplachem kyanidů v důsledku srážek a zvýšeným průtokem vody v Jizeře. Dalo se také předpokládat, že ryby intoxikované kyanidy se dostaly do úseku s deficitem kyslíku.

Další série kyanidových havárií byla způsobena především nezvládnutelnou detoxikací vypouštěných koncentrovaných lázní na neutralizační stanice (Alba Hořovice, Velamos Loučná, LOM Praha Malešice a další). Příčiny byly následující:

Neznalost parametrů likvidace kyanidových kapalných koncentrátů ve vztahu k obvyklému režimu pro oplachové vody.

Absence koordinace mezi producentem odpadních koncentrátů (galvanizovnou) a provozovatelem neutralizační stanice, pokud jde o režim jejich vypouštění.

Nespolehlivé zjištění výchozí kvality kyanidových koncentrátů a zejména sledování průběhu zneškodnění včetně bezpečného dosažení zbytkové koncentrace.

Situace byla dále komplikovaná neúplností provozní dokumentace, pokud šlo o zvládání nárazového úniku kyanidových koncentrátů.

Uvedené případy byly podrobně analyzovány a postupně byly vypracovány organizační a legislativní opatření, kterými byl další vývoj kyanidových havárií zcela zastaven.

Kyanidová havárie na Bečvě

Uvedený případ se stal v září 2020 a je po dlouhé době zatím zcela ojedinělý. V současnosti je vyšetřován, jak orgány státní správy, tak Policií ČR s klasifikací podezření na trestný čin. Dále se touto havárií i zabývala zvláštní komise Poslanecké sněmovny, která vydala v září 2021 závěrečnou zprávu. Komise se nezabývala zdrojem ani příčinami úniku kyanidů, zaměřila se prioritně na činnost jednotlivých orgánů a zejména na návrhy dalších organizačně-legislativní opatření.

Z dostupných údajů lze vlastní průběh havárie shrnout takto:

Únik kyanidů do toku (tehdy neznámé toxické látky) projevující se úhynem ryb byl zjištěn rybáři dne 20.9.2020 v dopoledních hodinách v profilu Choryně.

Po ohlášení se do šetření havárie postupně zapojily příslušné úřady, Záchranná služba, Povodí Moravy aj. Byly provedeny odběry vzorků vody a uhynulých ryb a toto vzorkování se postupně rozšířilo na celý podélný profil Bečvy, v kterém byly zaznamenány průkazné projevy otravy ryb. Důležité bylo zjištění, že toxická vlna na toku byla krátkodobá, což potvrdil stav v profilu Choryně, kde v 17:20 hod byly již zjištěny ryby bez příznaků otravy.

Jako aktivní opatření k snížení dopadu havárie v jejím počátku bylo provedeno nadlepšení průtoku v Bečvě intervenčním vypouštěním vody z přehrady Bystřička.

Zpráva dále kriticky hodnotí počáteční pomalý postup šetření, malý přehled o všech výpustích odpadních vod v daném úseku a zejména neprovedení rozboru vzorků z těchto vyústí. Na základě rozboru stávajících předpisů byly dále navrženy doplňující organizačně-právní opatření. Podle autorů zprávy je třeba „aby se podobná havárie na Bečvě, ani na jiném místě již neopakovala“.

Souhrn hodnocení, obsažený ve zprávě nelze zcela bez výhrad přijmout. Jde zejména o následující:

Hodnocení ekologické havárie bez zjištění příčin a zejména okolností, za kterých došlo k úniku kyanidů nedává dostatečnou záruku kompletnosti opatření, která by měla mít vysoký preventivní efekt.

Metodicky je zavádějící hodnocení činností jednotlivých organizací, aniž by byl k dispozici přesný časový průběh havárie, včetně doprovodných opatření. K tomu lze podotknout, že velmi účelné by bylo navázat na dřívější zkušenosti se zvládáním a vyhodnocováním podobných havárií.

Pozdní zjištění kyanidů jako příčiny hromadné otravy ryb zcela zpochybňuje potřebu široce pojaté laboratorní kontroly všech vyústí v počáteční fázi prováděných opatření. K tomu lze poznamenat, že u havárií podobného typu lze i následně identifikovat zdroj znečištění pomocí metod ekologicko-forenzní analýzy.

Subjektivní výpovědi některých svědků (zejména z řad rybářů) vyžadují korekturu z hlediska věcného přínosu pro vyšetřování celé havárie.

Popsaný průběh kyanidové havárie na Bečvě ukazuje, že je účelné pro objektivní vyhodnocení daného případu vycházet z výsledků celého probíhajícího šetření a také využívat zkušenosti z dřívějších případů.

Seznam použitých podkladů

1) Zpráva o problematice kyanidových havárií, býv. ÚSVI Praha, 1981

2) Zásady pro likvidaci kapalných kyanidových koncentrátů, vznikajících v provozech povrchových úprav kovů, býv. ÚSVI Praha, 1982

3) Kyanidová havárie na Jizeře, soukromý archiv, 1976

4) Lubomír Hanel, Ochrana ryb a mihulí, 1995

5) Svobodová Z., Účinky kyanidů na ryby, Veterinářství, 09/2000

6) Nabělková J., Těžké kovy v drobných městských tocích a jejich význam, Vodní hospodářství č. 6/2009

7) Pitter P., Hydrochemie, 2009

8) Závěrečná zpráva vyšetřovací komise k ekologické katastrofě na řece Bečva, Sněmovní dokument 9016, 09/2021

9) ČSN 75 6505, Zneškodňování odpadních vod z povrchových úprav kovů a plastů, 1991

10) Nařízení vlády č. 401/15 Sb. o ukazatelích a hodnotách přípustného znečištění povrchových a odpadních vod.